

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-106194

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/94

(21)Application number : 10-276172

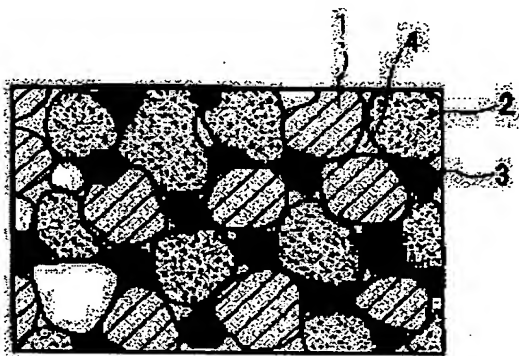
(71)Applicant : SHOWA ENGINEERING CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : NOGUCHI HIROSHI
MURAYAMA TAKAHIRO**(54) CATALYST COMPOSITION FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably derive power, while improving a gas diffusing property by preventing the blocking of a gas flow passage in the catalyst of a fuel cell.

SOLUTION: The porous polymer 1 formed with continuous pores and having superior water repellency, and the carbon-platinum catalyst 2 are mixed with a small quantity of isopropanol and kneaded to obtain a slurry. The predetermined quantity of the suspended slurry composed of PTFE3 is added to the slurry and mixed for dispersion so as to obtain the paste, and this paste is coated on a porous electrode substrate, and dried, pressed, and thereafter heated. In this case, as the porous polymer, divinylbenzene polymer, styrene-divinylbenzene copolymer, alkylstyrene-divinylbenzene copolymer or styrene fluoride-divinylbenzene copolymer is used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-106194
(P2000-106194A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.
H 0 1 M 4/94

識別記号

F I
H 0 1 M 4/94

キーワード (参考)
5 H 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-276172

(22) 出願日 平成10年9月29日 (1998.9.29)

(71) 出願人 390016078

昭和エンジニアリング株式会社
東京都港区芝浦3丁目17番12号

(72) 発明者 野口 宏史

東京都港区芝浦3丁目17番12号 昭和エン
지니어リング株式会社内

(72) 発明者 村山 敬博

東京都港区芝浦3丁目17番12号 昭和エン
지니어リング株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外 9 名)

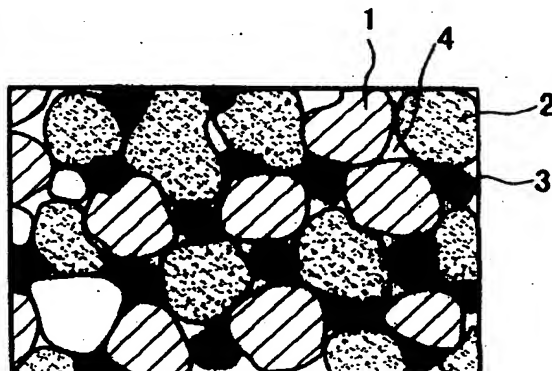
Fターム (参考) 5H018 AA01 AS01 BB01 BB03 BB05
BB06 BB08 BB12 EE03 EE05
EE16 EE19

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池における触媒においてガス流路の閉塞を防止してガスの拡散性を高め安定した電力の取り出しを可能とする。

【解決手段】 連続気孔を持つ親水性に優れたポーラスポリマー1と、カーボン-白金触媒2とを少量のイソプロパノールとともに混合、混練し、このスラリーにPTFE3の懸濁スラリーを所定量加え、混合分散させ、このペーストを、多孔性電極基板上に塗布し、乾燥、プレス成形した後、加熱処理する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質を挟んで設けられた電極の背面にガスを接触させることにより、電解質とガスとの電気化学反応によって電気エネルギーを発生させる燃料電池の前記電極に設けられる燃料電池用触媒組成物であって、貴金属触媒を担持したカーボン粉末と、フッ素系樹脂からなる結着剤と、連続気孔を有したポーラスポリマーとを具備することを特徴とする燃料電池用触媒組成物。

【請求項2】 前記ポーラスポリマーは、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アルキルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体またはフッ化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用触媒組成物。

【請求項3】 電解質を挟んで設けられた電極の背面にガスを接触させることにより、電解質とガスとの電気化学反応によって電気エネルギーを発生させる燃料電池の前記電極に設けられる燃料電池用触媒組成物の製造方法であって、

連続気孔を有したポーラスポリマーと貴金属触媒を担持したカーボン粉末とを混練し、さらにフッ素系樹脂からなる結着剤を混合させて分散させた後、加熱処理を施すことを特徴とする燃料電池用触媒組成物の製造方法。

【請求項4】 前記ポーラスポリマーとして、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アルキルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体またはフッ化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を用いることを特徴とする請求項3記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、燃料電池の電極として用いられる燃料電池用触媒組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】周知のように、燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すことができる一種の発電装置であり、その発電効率は、40～50%程度にも達し、しかも、公害の原因でもあるNO_xやSO_x等の発生が極めて少なく、クリーンなエネルギーを取り出すことができる点で注目を集めている。一般に、この燃料電池は、電解質を挟んで設けられた一対の電極を有し、これら電極の内の一の方の背面に水素等の燃料ガスを接触させて燃料極を構成し、他方の背面に酸素等の酸化剤を接触させて酸化剤極を構成したもので、電気化学反応によって発生する電気エネルギーを電極間から取り出すようにしたものである。

【0003】この種の燃料電池の電極としては、電極基板に、カーボン微粒子に白金を担持させた触媒（以下、カーボン-白金触媒と記す）を有する触媒層が一体に設けられたものが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の燃料電池において、反応を効率良く進めるためには、気体、液体、固体が接触する良好な三相界面が必要とされるが、触媒成分であるカーボン-白金のみの触媒層では、電解質として用いられる電解液による「ぬれ」が生じ、白金表面が液体（電解液）で覆われて水素ガスとの接触が妨げられてしまい、触媒活性が、ぬれの面積の増大とともに低下してしまう。

【0005】このため、初期の燃料電池では、電極へのパラフィン含浸にて親水化処理を行って「ぬれ」の防止を図り、また、現在では、より親水性の高いフッ素系結着剤（ポリテトラフルオロエチレン：以下PTFEと記す）微粒子をカーボン-白金触媒と混合させ、加熱処理にて粒子を結着させ、PTFE材質のもつ強い親水作用により、「ぬれ」の防止を図っている。つまり、PTFEは、粒子間を結着させる作用と、親水性の作用による触媒白金表面上への電解液の凝縮の防止の二つの重要な働きを持っている。

【0006】ところが、使用するPTFEは、いずれもノンポーラスであり、それ故にPTFEの内部ではガスが拡散せず、したがって、ガス流路がノンポーラスであるPTFEによって閉塞され、ガスの拡散の速度差が生じ、白金表面上での反応に不均一さを生じさせてしまう恐れがあった。

【0007】この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、電極触媒層内においてガス流路の閉塞を防止することにより、ガスの拡散性が高められた燃料電池用触媒組成物及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の燃料電池用触媒組成物は、電解質を挟んで設けられた電極の背面にガスを接触させることにより、電解質とガスとの電気化学反応によって電気エネルギーを発生させる燃料電池の前記電極に設けられる燃料電池用触媒組成物であって、貴金属触媒を担持したカーボン粉末と、フッ素系樹脂からなる結着剤と、連続気孔を有したポーラスポリマーとを具備することを特徴としている。

【0009】請求項2記載の燃料電池用触媒組成物は、請求項1記載の燃料電池用触媒組成物において、前記ポーラスポリマーが、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アルキルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体またはフッ化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体であることを特徴としている。

【0010】そして、請求項1または請求項2記載の燃料電池用触媒組成物によれば、連続気孔をもつ親水性に優れたポーラスポリマーを分散させたことにより、ガス流路が閉塞されることなく、良好な親水性が得られ、こ

れにより、貴金属触媒の表面が電解質によって覆われてガスとの接触が妨げられる、いわゆる「ぬれ」の発生が防止される。つまり、ガスの拡散性が高められ、触媒が常に効率よくかつ均一に活性化し、能率良く電力の取り出しが行われる。

【0011】請求項3記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法は、電解質を挟んで設けられた電極の背面にガスを接触させることにより、電解質とガスとの電気化学反応によって電気エネルギーを発生させる燃料電池の前記電極に設けられる燃料電池用触媒組成物の製造方法であって、連続気孔を有したポーラスポリマーと貴金属触媒を担持したカーボン粉末とを混練し、さらにフッ素系樹脂からなる結着剤を混合させて分散させた後、加熱処理を施すことを特徴としている。

【0012】請求項4記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法は、請求項3記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法において、前記ポーラスポリマーとして、ジビニルベンゼン重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アルキルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体またはフッ化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を用いることを特徴としている。

【0013】つまり、請求項3または請求項4記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法によれば、連続気孔を持つ親水性に優れたポーラスポリマーが分散されて、良好な親水性が確保された触媒組成物が製造される。そして、このように製造された触媒組成物を電極に用いることにより、貴金属触媒の表面が電解質によって覆われてガスとの接触が妨げられる、いわゆる「ぬれ」の発生が防止される。つまりガスの拡散性が高められ、触媒が常に効率よくかつ均一に活性化されて、能率良く電力の取り出しが行える高性能な燃料電池とすることが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の燃料電池用触媒組成物及びその製造方法を説明する。本発明は、PTFE（フッ素系樹脂からなる結着剤）のもつ親水性作用及び結着作用のうち親水性作用を、連続気孔をもつ親水性ポーラスポリマーに代えることにより、ガス流路の閉塞のない、ガスの拡散性に優れた燃料電池用触媒層を製作することにある。

【0015】触媒層は、所定量のポーラスポリマービーズと、カーボン-白金触媒（貴金属触媒を担持したカーボン粉末）とを少量のイソプロパノールとともに混合、混練し、このスラリーにPTFE懸濁スラリーを所定量加え、混合分散させ、このペーストを、多孔性電極基板上に塗布し、乾燥、プレス成形した後、加熱処理することにより製作することができる。

【0016】ここで、図1に示すものは、上記のようにして製作された触媒組成物であり、符号1はポーラスポリマー、符号2はカーボン-白金触媒、符号3はPTF

Eであり、符号4は粒子間空隙である。

【0017】そして、上記のようにして得られた触媒組成物によれば、連続気孔をもつ親水性に優れたポーラスポリマー1を分散させたことにより、ガス流路を閉塞させることなく、良好な親水性を得ることができ、これにより、白金表面が電解液によって覆われて水素ガスとの接触が妨げられる、いわゆる「ぬれ」の発生を防止することができる。つまり、この触媒組成物を用いた燃料電池によれば、ガスの拡散性が高められ、触媒を常に効率よくかつ均一に活性化させることができ、能率良く電力の取り出しを行うことができる。

【0018】なお、ガスの拡散性の良好な三相界面を得るには、重量比でポーラスポリマー1を5~40%、触媒成分としてのカーボン-白金2を40~90%、結着剤としてのPTFE3を5~20%程度で混合し、上記触媒層を造る。また、可能な限り、結着剤のPTFE3の比率を下げ、ポーラスポリマー1の比率を上げることにより、ガス拡散性に優れた触媒層ができる。

【0019】連続気孔をもつ親水性ポーラスポリマー1としては、水との接触角が90°以上のものが望ましく、気孔径としては平均気孔径で100Å以上のものが望ましい。なお、気孔径は、大きい程ガスの拡散は良くなるが、製造上の困難さから最大1000Å程度である。また、粒子径としては、0.1~10μm程度の微粉のものが望ましい。

【0020】これらの親水性ポーラスポリマー1は、乳化重合や懸濁重合の従来からの製造技術にて製造することができる。また、さらに粒径が細かい微粉のものが必要な場合は、数十μmの粗粉を、必要な粒径に解砕して使用することもできる。親水性ポーラスポリマー1は具体的には、ジビニルベンゼン重合体、スチレンジビニルベンゼン共重合体、アルキルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、フッ化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であり、液体クロマト用充填剤として市販されているものもある。

【0021】

【実施例】次に、実施例を説明する。

（ポーラスポリマーの製造）ポーラスポリマーのモノマーとして、DVB（ジビニルベンゼン純度56%）を100部、パラフィン油を80部、トルエンを100部それぞれ用意し、これらをビーカーに採り、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1部を溶解させ、モノマー混液とする。

【0022】次に、温水1リットルにポリビニルアルコール20gを溶解し、この中にモノマー混液を分散懸濁させ、次いで、高速攪拌機によって5000rpmにて、3時間分散させ、モノマー混液を微細液滴とする。その後、回転数を、200rpmに下げ、液を90℃まで加温し、8時間重合を行う。重合終了後、熱水によってポリビニルアルコールを洗浄し、次いで、アセトン、トルエ

ンによってポリマービーズを洗浄し、その後、乾燥することによりポーラスポリマービーズが得られる。

【0023】(電極の製造) 上記懸濁重合法により得られ、洗浄、乾燥の終了したポーラスポリマー(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、粒子平均径 $2.9\mu\text{m}$ 、平均気孔径 1500\AA) 10g、カーボン-白金触媒30gを採り、イソプロパノール60gを加えて混合し、分散させる。これにPTFE乳化液(PTFEとして10g)を加えて混合し、ペースト状となるまで溶媒を減圧にて蒸発させ、この触媒組成物を電極基板上に塗布し、 120°C で減圧乾燥した後、プレス成形し、窒素気流中で 320°C まで昇温、加熱処理を行い電極を造る。

【0024】なお、比較例として、カーボン-白金触媒30gを採り、これにPTFE乳化液(PTFEとして20g)を加えて良く混合し、良く分散するように界面活性剤の働きをするイソプロパノールを少量添加し、混合、分散した後、ペースト状となるまで溶媒を減らし上記と同様に処理し、比較用の電極触媒を造った。白金量は、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ として同一にした。

【0025】図2に、本発明の触媒組成物を有する電極を用いた燃料電池及び比較例として製造した電極を用いた燃料電池のそれぞれの出力電圧特性を示す。なお、図中(A)は、本発明の触媒組成物を有する電極を用いた燃料電池の出力電圧特性であり、図中(B)は、比較例として製造した電極を用いた燃料電池の出力電圧特性である。この図からも、ポーラスポリマーを分散させた本発明の触媒の方が、ポーラスポリマーが含まれていない従来タイプの触媒と比較して、高い電圧を出力していることが明らかである。

【0026】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の燃料電池用触媒組成物及びその製造方法によれば、下記の効果

を得ることができる。請求項1または請求項2記載の燃料電池用触媒組成物によれば、連続気孔をもつ親水性に優れたポーラスポリマーを分散させたことにより、ガス流路を閉塞させることなく、良好な親水性を得ることができ、貴金属触媒の表面が電解質によって覆われてガスとの接触が妨げられる、いわゆる「ぬれ」の発生を防止することができる。つまり、ガスの拡散性が高められ、触媒を常に効率よくかつ均一に活性化させることができ、能率良く電力の取り出しを行うことができる。

【0027】請求項3または請求項4記載の燃料電池用触媒組成物の製造方法によれば、連続気孔を持つ親水性に優れたポーラスポリマーが分散されて、良好な親水性が確保された触媒組成物を製造することができる。そして、このように製造された触媒組成物を電極に用いることにより、貴金属触媒の表面が電解質によって覆われてガスとの接触が妨げられる、いわゆる「ぬれ」の発生が防止される。つまり、ガスの拡散性が高められ、触媒が常に効率よくかつ均一に活性化されて、能率良く電力の取り出しが行える高性能な燃料電池とすることができ

【図面の簡単な説明】

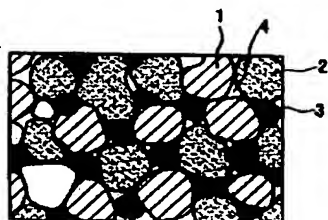
【図1】 本発明の実施の形態の燃料電池用触媒組成物の構造を説明する触媒組成物の模式図である。

【図2】 本発明の燃料電池用触媒組成物及び従来タイプの触媒のそれぞれの出力電圧特性を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 ポーラスポリマー
- 2 カーボン-白金触媒(貴金属触媒を担持したカーボン粉末)
- 3 PTFE(フッ素系樹脂からなる結着剤)
- 4 粒子間空隙

【図1】



【図2】

